

© WPI / DERWENT

- TI - Cleaning compn. for tools - contg. aq. detergent and polymn. inhibitor, useful in plastic mouldings manufg.
- PR - JP19720109967 19721102
- PN - JP49067956 A 19740702 DW197513 000pp
- JP51012071B B 19760415 DW197620 000pp
- PA - (DAII) DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD
- IC - B29D3/02 ; B29G5/00 ; C08J5/00 ; C11D3/00
- AB - J49067956 Tools used to prep. fibre-reinforced plastic mouldings are cleaned with an aq. soln. contg. detergent and polymn. inhibitor; optionally polymn. inhibitor and detergent components are contained in one water-sol. compd. Tools are cleaned without using org. solvents. In an example, a wool roller coater was immersed in a 100:0.7 mixt. of Rigolac 158BQT (unsatd. polyester) and 55% Me Et ketone peroxide, squeezed to 150% pickup, aged 5 min in the air, immersed in 100 times its wt. of aq. soln. contg. 5% 80:20 mixt. of Na dodecylbenzenesulphonate and triethanolamine for 5 min. washed in water for 2 min, and dried.
- OPD - 1972-11-02
- AN - 1975-21493W [13]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



特 許 願 (特許法第38条ただし書)
の規定による特許出願

昭和47年11月2日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発明の名称

テリアンセイキヨウネツコウカセイジュシ センジョウホウ
低圧成形用熱硬化性樹脂の洗浄法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

2

3. 発明者

ムコウシムコウマテムコウキヤマ
向日市向日町向日北山
マツ ムラ マサ ナリ
松 村 昌 成

(ほか1名)

4. 特許出願人

京都市下京区西七条東久保町55
(350) 第一工業製薬株式会社
代表者 園 城 佳 逸

47 109967

方 式 査 査

明 細 書

1. 発明の名称

低圧成形用熱硬化性樹脂の洗浄法

2. 特許請求の範囲

- (1) ガラス繊維を主な補強材とする強化プラスチック(FRP)用熱硬化性樹脂が、ゲル化して硬化完了する前に洗去するに際し、主剤として重合禁止成分(A)と洗浄剤成分(B)を共存せしめた水溶液にて洗浄することを特徴とする低圧成形用熱硬化性樹脂の洗浄法。
- (2) ガラス繊維を主な補強材とする強化プラスチック(FRP)用熱硬化性樹脂が、ゲル化して硬化完了する前に洗去するに際し、主剤として重合禁止作用[(A)成分の作用]と洗浄作用[(B)成分の作用]を一分子内に共有する物質よりなる成分(C)を溶解せしめた水溶液にて洗浄することを特徴とする低圧成形用熱硬化性樹脂の洗浄法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は強化プラスチックの成形用装置ならびに器具に付着した不要の樹脂を洗浄除去する方法に関する。一般にガラス繊維(カーボン繊維、天然および合成繊維の場合も含む)を主な補強材料とする低圧成形用熱硬化性樹脂の積層成形品は略称FRP(Fiberglass Resin formed Plastic)と呼ばれ、主として不飽和ポリエステル樹脂に重合触媒として過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド等の活性酸素を有する物質を添加し、場合により促進剤として芳香族アミン類、金属塩類を添加してガラス繊維を補強剤として積層成形した後、常温または加熱によつて低圧硬化

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49 67956

④3公開日 昭49.(1974)7.2

②1特願昭 47-109967

②2出願日 昭47.(1972)11.2

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

5746 37

25(5)J0

(キューアと称す)させた強化プラスチック製品である。

これらの樹脂を用いて積層成形する方法としては、ハンドレイアップ(Hand Lay up)、スプレーアップ(Spray up)、マッチドダイ(Matched die)、プレミックス(Premix)、フィラメントワインディング(Filament winding)等の種々の方法が考えられているが、現在FRP業界の80%以上はハンドレイアップ法、スプレーアップ法で行なわれている。

例えばハンドレイアップ法では刷毛およびローラーに樹脂を含ませて、予め用意した型の内面に樹脂を塗布するものであつて、使用後の刷毛、ローラーには多量の樹脂が付着しているものである。これをそのままの状態で放置すれば、樹脂がキューアして使えなくなるので、刷毛およびローラーに付着した樹脂はキューア前に洗浄除去する必要がある。

また、スプレーアップ法においても、スプレーのノズルに付着した樹脂は作業完了後に除去しないとノズルの孔がつまり、以後の作業が不可能となる。

更にまた、これらの作業は手作業であるため、手に付着した樹脂も除去する必要がある。

以上のような事情があつて、樹脂の除去剤として従来アセトン(一部アルコール類を混用する)が使用され、同用途に使用されるアセトン量はFRP業界全体で数百トン/月にも達するようである。アセトンは樹脂を溶解除去するが、危険物第四類に属する溶剤であり、次の欠点を有するものである。

- 1) 引火点が低く、火災の危険性がある。
- 2) 元来空気中に蒸発して作業環境を悪くし、人体に悪影響を

与える。

- 3) 樹脂を多量に溶解したアセトンは、もはや洗浄作用を有しないため廃棄されるが、この時廃水汚染が著しい。
- 4) 危険物であるため保管には特別の配慮が必要であり、保管経費が高つく。
- 5) アセトンの洗浄作用は単に樹脂を溶解せしめるにすぎず、洗浄浴より引上げた刷毛およびローラーに付着しているアセトンの中には樹脂が溶解しており、空气中に放置すると急速にアセトンが蒸発して樹脂が残り、刷毛、ローラーには所謂「ベタツキ」が残り、完全な洗浄除去は期待できない。

以上の欠点にも拘らず、現状ではアセトン溶剤系に代用できる洗浄剤がないために、FRP成形工場では依然としてアセトンを使用している現状である。

発明者らは以上の事情を解決するために鋭意研究の結果、或種の界面活性剤水溶液が硬化性樹脂の洗浄に不十分ながら効果を有することを発見し、更にこれに樹脂の重合禁止作用を有する基または成分を分子内に含ませるか、または併用することにより、相乗効果を発揮せしめ、遂に硬化性樹脂を完全に洗浄除去せしめることを確認して本発明を完成した。

本発明によれば溶剤を使用しないため、人体への影響は皆無であり、併せて火災の危険性、環境汚染の問題もなくなり、更に本方法によつて洗浄後水洗すれば所謂「ベタツキ」もなく完全に塗装器具を洗浄することができるものである。

本発明の洗浄方法は強化プラスチック用熱硬化性樹脂をゲル化前に洗去するに際して、(A)成分（重合禁止剤）と(B)成分（洗浄剤）

- 3 -

くは20~30 : 80~70である。

(C)成分について説明するに、これは1分子内に樹脂の重合禁止作用と洗浄作用を共存せしめた化合物からなる成分を用いるもので、洗浄浴中では単独で、(A)成分と(B)成分を共存させた時と同様の効果を発揮するものである。(C)成分を用いる時はこれ単独で本発明の目的を達しうるが、(A)成分と(B)成分を洗浄液中に共存させて洗浄するという技術思想が同じ発想より出るものである。しかしながら、(C)成分を用いる時(A)または(B)の共存を必ずしもさまたげるものではない。

この成分としては、アルキルアリルスルホン酸、高級脂肪酸、動植物油の硫酸化物、高級アルコール硫酸エステル、アルキル（またはポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはアルキルアリルエーテル）フォスフェート、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル（またはアルキルアリルエーテル）硫酸エステル、 α -オレフィンスルホン酸、アシル（またはアロイル）タウレート等のそれぞれの物質のアミン塩およびポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドの群から選ばれた一種または二種以上の薬剤の混合物である。殊に炭素数10~16のアルキルベンゼンジエタノールアミン塩（またはモルフォリン塩、またはトリエタノールアミン塩）、炭素数12~18のアルキルアミンにエチレンオキシド20~30モル付加した化合物、ヒマシ油硫酸化物のトリエタノールアミン塩が代表的なものである。

以上(A)、(B)、(C)成分の化合物は一般に試薬または界面活性剤として製造販売されているもので、特殊な合成法を必要とするものではなく、容易に入手できるものである。

- 5 -

を共存せしめた溶液にて洗浄するか、または主剤として(A)成分の作用と(B)成分の作用を1分子内に共有する(C)成分を水に溶解した溶液にて洗浄することを特徴とするものである。

(A)成分について説明するに、これは樹脂の重合を禁止する成分であり、一価または多価フェノール誘導体、アミン塩類または各種アミン類、アミド類、第四級アンモニウム塩類、アスコルビン酸、アルデヒド類、キノン誘導体、ヒドラジン塩類、カテコール等の群から選ばれた一種または二種以上の薬剤の混合物である。殊にベンゾキノン、ヒドロキノン、トリエタノールアミン、第四級アンモニウム塩等がすぐれた効果を示す。

(B)成分について説明するに、これは界面活性性能を有する成分であり、アルキルアリルスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸塩、動植物油の硫酸化物、ポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、アルキル（またはポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはアルキルアリルエーテル）フォスフェート塩、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル（またはアルキルアリルエーテル）硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アシル（またはアロイル）タウレート等の群から選ばれた一種または二種以上の薬剤の混合物であり、殊に炭素数12~14のアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、炭素数12~18のナトリウム石けん、炭素数14~18の高級アルコール硫酸エステルソーダ塩がすぐれた洗浄作用を有する。

なお、(A)成分 : (B)成分の共存比率は10~50 : 90~50 好まし

- 4 -

なお、本発明に係る洗浄方法は、洗浄浴中に(A)成分と(B)成分の共存、または(C)成分の存在にて十分目的を達することができるが、(A)、(B)、(C)以外の第3成分を洗浄浴の低泡化を目的とする例えばシリコン溶剤等の物質などを添加する場合、またビルダーとして若しくは再汚染防止剤として例えばソーダ灰、トリポリリン酸ソーダ、カルボキシメチルセルローズ等を添加する場合は本目的の効果を阻害するものではない。

以上で本発明を構成する(A)、(B)、(C)の成分につき説明したが、洗浄除去の対象となるFRP樹脂について述べるに、本樹脂は不飽和ポリエステル樹脂をスチレンモノマーに溶解した樹脂が多く、この中にメチルエチルケトンパーオキシドのような酸化触媒を加えることにより重合をする。即ち不飽和アルキッド樹脂中の不飽和二塩基酸とモノマーの間に、ラジカルによる共重合反応がおこり、分子間の架橋によつて、三次元網状構造が形成される。このような熱硬化性樹脂は一般に重合が35~40%進むとゲル化し、40~60%で固化し、更に92~95%まで進むと耐熱耐薬品性のすぐれた完全硬化プラスチックとなるものである。

次に本発明の洗浄機構について述べるに、次の順序で行なわれるものと考えられる。

- (1) (A)成分と(B)成分もしくは(C)成分が樹脂の表面に付着し、(A)成分（または(C)成分）の重合禁止作用によつて、樹脂表面の重合を禁止する。
- (2) 次に(B)成分の拡散浸透作用の助けをかりて（または(C)成分の拡散浸透作用によつて）(A)成分（または(C)成分）は樹脂中に拡散し、重合禁止作用を拡大すると同時に、(B)成分（または(C)成

- 330 -

- 8 -

第 1 表

浴液	構成区分	内 容	配合率(%)
1	C	ドデシルベンゼンスルホン酸ジエタノールアミン塩	60~70
	C	ポリオキシエチレンアルキルアミン($\bar{p}=20$)	39~29
	第三物質	ソーダ灰	1
2	A	トリエタノールアミン	10~30
	B	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	90~70
3	C	オレイルジエタノールアミド	50~60
	C	ポリオキシエチレンオレイルアミン($\bar{p}=26$)	49~39
	第三成分	シリコン	1
4	A	トリエタノールアミン	10~30
	B	オレイル酸ソーダ	87~67
	第三物質	トリポリリン酸ソーダ	3
5	C	ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩	100
6	C	ポリオキシエチレン牛脂アミン($\bar{p}=15\sim30$)	100
7	A	トリエタノールアミンEO 10 モル付加物	20~30
	B	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル($\bar{p}=9$)	80~70
8	C	ヒマシ油硫酸化物のトリエタノールアミン塩	90~95
	第三物質	イソプロピルアルコール	10~5
9	A	p-ベンゾキノ	15~25
	B	芳香油硫酸化物ソーダ塩	85~75
10	A	オクチルピリジニウムクロライド	25
	B	テトラデシルサルフェートソーダ塩	75

以上のような洗浄浴組成による洗浄実施例を次に示す。

実施例 1

10gのウールモスリン(手横成形ローラーコート用生地)を手横成形用樹脂リゴラック 158BQT(昭和高分子製不飽和ポリエステル樹脂登録商品名)とパーメックル(日本油脂製:メチルエチルケトンパーオキシド(55)+フタル酸ジメチル(45))

- 8 -

- 7 -

登録商品名)を100:0.7混合(ゲル化時間40分)10分放置した後に15分浸漬してマングルで150%に絞り、空気中に5分間放置したものを試料として、次のような条件による洗浄試験を実施した。

(1) 洗 浄 浴

洗浄剤 5%(アセトンのみ100%)溶液 } 常温にて5分浸漬
浴 比 1:100 } (1分毎に攪拌)

(2) 水 洗 浴

浴 比 1:100 常温にて2分浸漬攪拌

(3) 乾 燥

80℃で30分(熱風乾燥)

乾燥布を常温で1時間放置して重量を測定し、洗浄効率を求めた結果を第2表に示す。

$$\text{洗浄効率(\%)} = \frac{(\text{樹脂付着試布重量}) - (\text{洗浄試布重量})}{(\text{樹脂付着試布重量}) - (\text{未処理試布重量})} \times 100$$

第 2 表

洗 浄 剤	洗浄効率(%)
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(B成分) 80%	97
トリエタノールアミン (A成分) 20%	
トリエタノールアミン (A成分)	11
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(B成分)	56
アセトン	95

実施例 2

実施例 1 と同様の試料を用いて洗浄浴の洗浄剤濃度と洗浄効率の関係を検討した結果を第3表に示す。

第 3 表

洗 浄 剤	洗剤濃度 (%)		洗 浄 効 率 (%)			
	1	5	10	20		
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 80%	65	97	98	101		
トリエタノールアミン 20%						
トリエタノールアミン	8	11	12	12		
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	25	56	60	68		

実施例 3

実施例 1 と同様の試料を用いて、洗浄時間と洗浄効率の関係を検討した結果を第4表に示す。

洗浄剤濃度(アセトンは100%)

第 4 表

洗 浄 剤	洗剤濃度 (%)		洗 浄 効 率 (%)				
	1	3	5	10	20		
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 80%	30	50	97	97	98		
トリエタノールアミン 20%							
トリエタノールアミン	7	9	11	12	15		
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	10	35	56	56	56		
アセトン	88	93	95	95	95		

実施例 4

2日間に5個の割合でサーフィンを横層成形している工場において、手横成形用樹脂リゴラック 240BQT(内容は前に掲示)とパーメックル(内容は前に掲示)を100:1の割合で混合した硬化性樹脂をサーフィンの原型に塗付し、塗付後の刷毛をアセトンで洗浄していたところ、刷毛は一週間使うと毛の一部が

- 10 -

- 9 -

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|----|
| (1) 明 細 書 | 1通 |
| (2) 副 本 | 1通 |

6. 前記以外の発明者

キョウト シンセキョウクニシチジョウヒガシクボナウ ケイメイリョウ
京都市下京区西七条東久保町19 啓明寮
フジ タ タケ シ
藤 田 武 志

樹脂で固つて使用不能になつた。同様の操作をした刷毛の洗浄を浴液1の3%水溶液に替えたところ10時間使つても刷毛の繊維間の接合はなく、塗付操作に何ら支障をきたしていない。

実施例 5

スプレーアップ法において浴槽を製造している工場でスプレー後のノズルを洗浄するためにアセトンのなかにつけ引き上げて放置しておいたところ、翌日アセトン中に含まれていた樹脂がノズル孔の内側に付着して硬化したため孔の径が小さくなり、規定量の樹脂をスプレーすることができなくなつた。

同工場でアセトンを浴液5の5%溶液に替えたところ、翌日かなり洗液が付着して孔の径が小さくなつていたが、樹脂が硬化していなかつたため、水洗いによつて付着した樹脂を除去することができた。

実施例 6

ハンドレイアップ法によつて、浄化槽を製造している工場において、作業員の手洗い用にアセトンを使つていたところ、乾燥後手にベタツキが残り、不快感を訴えるものが多かつた。

これを浴液7の10%溶液で先ず洗い、次に十分水洗する方法に替えたところ、不快感を訴えるものは全くなりなくなつた。

出 願 人 第一工業製薬株式会社
代 表 者 國 城 佳 彦